

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 August 2000 (11.08.00)	
International application No. PCT/EP99/09689	Applicant's or agent's file reference Le A 33 477-WO LIN
International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	Priority date (day/month/year) 21 December 1998 (21.12.98)
Applicant HESSE, Carsten et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
06 July 2000 (06.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Pascal Piriou</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 11 SEP 2000

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 477-WO LIN	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09689	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 21/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C39/235		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 06/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 05.09.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Breimaier, W Tel. Nr. +49 89 2399 8327 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-5 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 ist neu und erfinderisch im Sinne der Art. 33(2)(3) PCT.

Die vorliegende Erfindung betrifft **flüssige** Formulierungen von Tetrabutylammoniumphenolat und Phenol gemäß Anspruch 1, Verfahren zur Herstellung der anmeldungsgemäßen Formulierungen gemäß den Ansprüchen 2 bis 4 sowie deren Verwendung als Katalysatorbestandteil gemäß Anspruch 5.

Im derzeit vorliegenden Stand der Technik (siehe Seite 1, dritter Absatz der vorliegenden Anmeldung) sind keine flüssigen Formulierungen von Tetrabutylammoniumphenolat und Phenol gemäß dem Anspruch 1 beschrieben.

Die durch den beanspruchten Gegenstand gelöste technische Aufgabe in bezug auf den oben genannten Stand der Technik wird in der Bereitstellung flüssiger Formulierungen gemäß Anspruch 1 als Katalysatorbestandteil für z.B. die Produktion von Phenolharzen gesehen. Diese Handhabung wirkt sich vorteilhaft auf die Dosierung aus (siehe Seite 1, Zeilen 20 und 21).

Da der verfügbare Stand der Technik keinerlei Hinweise auf die durch den beanspruchten Gegenstand gelöste Aufgabe gibt, ist der beanspruchte Gegenstand sowohl neu als auch erfinderisch im Sinne der Art. 33(2)(3) PCT.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die auf der ersten Seite, im ersten Absatz genannten Dokumente J.Am.Chem. Soc. 103, (1983), 475 und DE-OS 22 03 448 scheinen fehlerhaft zitiert zu sein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

091868489

10

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 477-WO I,IN	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09689	International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	Priority date (day/month/year) 21 December 1998 (21.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 39/235		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED

NOV 06 2001

TC 1700

RECEIVED

NOV 06 2001

TC 1700

Date of submission of the demand 06 July 2000 (06.07.00)	Date of completion of this report 05 September 2000 (05.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1300111

1300111

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09689

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):*

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-5, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-5, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

RECEIVED
 NOV 06 2001
 TC 1700

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09689

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present subject matter according to Claims 1 to 5 is novel and inventive within the meaning of PCT Article 33(2) and (3).

The present invention pertains to **liquid** formulations of tetrabutylammonium phenolate and phenol according to Claim 1, methods for preparing the claimed formulations according to Claims 2 to 4 and their use as catalyst component according to Claim 5.

The prior art currently available (see page 1, third paragraph of the present application) does not describe liquid formulations of tetrabutylammonium phenolate and phenol according to Claim 1.

The technical problem solved by the claimed subject matter in relation to the above-mentioned prior art is seen as providing liquid formulations according to Claim 1 as catalyst components in the production, for example, of phenolic resins. This handling has an advantageous effect on dosage (see page 1, lines 20 and 21).

The available prior art gives no indication of the problem solved by the claimed subject matter and therefore the claimed subject matter is both novel and inventive (PCT Article 33(2) and (3)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/09689

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The documents J.Am.Chem.Soc. 103 (1983) 475 and DE-OS 22 03 448 mentioned in the first paragraph on the first page appear to be cited incorrectly.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 477	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 09689	internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/12/1998
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgend Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 99/09689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGENSTANDES

IPK 7 C07C39/235 C07C37/64 B01J31/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 362 854 A (JAMES RIVER GRAPHICS INC) 11. April 1990 (1990-04-11) in der Anmeldung erwähnt	
A	MAGONSKI J ET AL: "DISSOCIATION CONSTANTS OF SUBSTITUTED PHENOLS AND HOMOCONJUGATION CONSTANTS OF THE CORRESPONDING PHENOL-PHENOLATE SYSTEMS IN ACETONITRILE" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, GB, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, Bd. 89, Nr. 1, 1993, Seiten 119-122, XP000867637 ISSN: 0956-5000 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P/EP 99/09689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0362854 A	11-04-1990	US 4939112 A	03-07-1990

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/09689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C39/235 C07C37/64 B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 362 854 A (JAMES RIVER GRAPHICS INC) 11 April 1990 (1990-04-11) cited in the application	
A	MAGONSKI J ET AL: "DISSOCIATION CONSTANTS OF SUBSTITUTED PHENOLS AND HOMOCONJUGATION CONSTANTS OF THE CORRESPONDING PHENOL-PHENOLATE SYSTEMS IN ACETONITRILE" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, GB, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, vol. 89, no. 1, 1993, pages 119-122, XP000867637 ISSN: 0956-5000 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2000

Date of mailing of the international search report

12/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Form 1/ Application No

PCT/EP 99/09689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0362854 A	11-04-1990	US 4939112 A	03-07-1990

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 39/235, 37/64, B01J 31/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37402 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09689 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 967.0 21. Dezember 1998 (21.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESSE, Carsten [DE/DE]; Hüserheide 48, D-47918 Tönisvorst (DE). JANSSEN, Ursula [DE/DE]; Sprödenalstrasse 84, D-47799 Krefeld (DE). RECHNER, Johann [DE/DE]; Friedrich-Kramer-Strasse 2, D-47906 Kempen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: LIQUID TETRABUTYL AMMONIUM PHENOLATE FORMULATION (54) Bezeichnung: FLÜSSIGE FORMULIERUNG VON TETRABUTYLAMMONIUMPHENOLAT (57) Abstract <p>The invention relates to a tetrabutyl ammonium phenolate formulation which is liquid at room temperature and to a method for producing same.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine bei Raumtemperatur flüssige Formulierung von Tetrabutylammoniumphenolat und Verfahren zu ihrer Herstellung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flüssige Formulierung von Tetrabutylammoniumphenolat

Die vorliegende Erfindung betrifft eine bei Raumtemperatur flüssige Formulierung von Tetrabutylammoniumphenolat und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Tetraalkylammoniumphenolate sind bereits verschiedentlich bekannt geworden. So offenbaren J. Am. Chem. Soc. 103 (1983) 475 und Inorg. Chem. 24 (1985) 3465 die Herstellung von Tetraethylammoniumphenolat, aus DE-OS 22 03 448 ist die Darstellung von Tetrabutylammoniumphenolat bekannt, EP-A 244 799 lehrt die Herstellung eines Tetraalkylammoniumphenolate enthaltenden Elektrolyten.

Auch verschiedene Phenoladdukte von Tetraalkylammoniumphenolaten sind bereits bekannt geworden. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 119 offenbart die Herstellung von (Mono-)Phenoladdukten verschiedener Tetraalkylammoniumphenolate und aus EP-A 362 854 geht die Herstellung des Di(p-tert.-butylphenol)-Addukts von Tetrabutylammonium(p-tert.-butylphenolat) hervor.

Bei all diesen Verbindungen handelt es sich um bei Raumtemperatur feste Substanzen. Für eine großtechnische Anwendung ist es jedoch wünschenswert, eine bei Raumtemperatur flüssige Formulierung zur Verfügung zu haben, da dies die Dosierung stark vereinfacht.

Gegenstand der Erfindung sind Tetrabutylammoniumphenolat (TBAP) und Phenol im Gewichtsverhältnis 40:60 bis 70:30, bevorzugt 50:50 bis 60:40 enthaltende Formulierungen mit einem Erstarrungspunkt $<25^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $<20^{\circ}\text{C}$.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen. Die erfindungsgemäßen Formulierungen können hergestellt werden, indem man zunächst Natriumphenolat und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) separat bei Temperaturen $>40^{\circ}\text{C}$ in Phenol löst. Beim Zusammengeben der

beiden Phasen fällt sofort Natriumbromid als feiner Niederschlag aus. Man destilliert unter vermindertem Druck überschüssiges Phenol ab, bis das gewünschte Mischungsverhältnis von TBAP und Phenol erreicht ist.

5 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird aus der trüben Flüssigkeit Natriumbromid abgetrennt. Dies kann durch die üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden geschehen, z.B. durch Filtrieren, Sedimentieren oder Zentrifugieren. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung des Niederschlags durch Filtration. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Filtration über eine Drucknutsche mit einer Filter-
10 matte für feindisperse Materialien durchgeführt (Tiefenfiltration). Dabei ist der Natriumgehalt der filtrierten Lösung umso geringer, je feiner das verwendete Filter ist. Werden Filtermatten mit Rückhalteraten $<40\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, lassen sich Formulierungen erhalten, die weniger als 1000 ppm Natriumionen enthalten.

15 Da Natriumphenolat in Phenol eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit aufweist, muß zunächst ein großer Überschuß an Phenol eingesetzt werden, das später wieder entfernt werden muß. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher Natriumphenolat in wenig Wasser gelöst und zu einer phenolischen Lösung von Tetrabutylammoniumbromid gegeben. Das Wasser wird anschließend als
20 Azeotrop mit Phenol destillativ entfernt. Bei dieser Variante ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen nur etwa ein Zehntel der Menge Phenol erforderlich, die für die Herstellung über phenolische Natriumphenolatlösungen benötigt wird. Die Natriumgehalte der erhaltenen Lösungen liegen zudem deutlich niedriger, bei Werten $<500\text{ ppm}$.

25 Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden bevorzugt als Bestandteil von Katalysatorsystemen eingesetzt, beispielsweise für die Produktion von Phenolharzen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen als Katalysatorbestandteil.

Beispiele

5 Es wurden Salze mit einem Wassergehalt <500ppm eingesetzt. Die Bestimmung des Wassergehalts der Produkte erfolgte mit Karl-Fischer-Titration, der Bromidgehalt wurde argentometrisch bestimmt, der Natriumgehalt durch ICP.

Beispiel 1

10 In einem 250 ml Zweihalskolben mit Vigreuxkolonne und Destillationsbrücke, Magnetrührfisch und Glasstopfen versetzte man 36,8 g (0,39 mol) geschmolzenes Phenol mit 36,8 g (0,11 mol) TBAB und ließ auf Raumtemperatur abkühlen (Lösung A). In einem 250 ml Becherglas löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat Trihydrat in 30 ml Wasser (Lösung B).

15 Anschließend tropfte man unter schnellem Rühren bei 60°C Lösung A zu B innerhalb von 15 min. zu. Zum Schluß versetzte man mit 43 g geschmolzenen Phenol. Von diesem Gemisch wurden im Vakuum ca. 64 g abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit mit einem feinen beigefarbenen Bodensatz, der über eine Drucknutsche, ausgelegt mit einer Filtermatte mit einer
20 Rückhalterate von 15-35 µm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) abfiltriert wurde.

Der Natrium-Gehalt betrug 250 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%.

Beispiel 2

Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurde zur Filtration eine Filtermatte mit einer Rückhalterate von 25-70 μm (T5500, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) eingesetzt.

Der Natrium-Gehalt betrug 1600 ppm, der Bromidgehalt 0,38 Gew.-%.

Beispiel 3

In einem 1 l Dreihalskolben löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat-Trihydrat in 600 g (6,4 mol) Phenol (Lösung A). In einem 100 ml Becherglas löste man in der Wärme 36,75 g (0,11 mol) TBAB in 36,75 g (0,39 mol) Phenol und ließ anschließend auf Raumtemperatur abkühlen (= Lösung B).

Man gab Lösung B zu Lösung A und destillierte bei ca. 60°C Innentemperatur im Vakuum überschüssiges Phenol ab, bis ein molares Verhältnis TBAP : PhOH von etwa 1 : 8 erreicht war. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumbromid über eine Drucknutsche mit einer Filtermatte mit einer Rückhalterate von 15-35 μm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) ab.

Der Natrium-Gehalt betrug 700 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%.

Beispiel 4

In einem 1 l Dreihalskolben löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat Trihydrat in 30 ml Wasser (Lösung A). In einem 100 ml Becherglas löste man in der Wärme 36,75 g (0,11 mol) TBAB in 36,75 g (0,39 mol) Phenol und ließ anschließend auf Raumtemperatur abkühlen (= Lösung B).

Man gab Lösung B zu Lösung A und destillierte bei ca. 60°C Innentemperatur im Vakuum Wasser und überschüssiges Phenol ab, bis ein Gewichtsverhältnis von TBAP zu Phenol von etwa 1 : 1 erreicht war. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumbromid über eine Drucknutsche mit einer Filtermatte mit einer Rückhalterate
5 von 15-35 µm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) ab.

Der Natrium-Gehalt betrug 250 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%, der Wassergehalt 800 ppm.

10 Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, jedoch wurde die Reaktionsmischung vor der Filtration noch für 16 Stunden bei 60°C gerührt.

15 Der Natrium-Gehalt des Filtrats betrug 180 ppm, der Bromidgehalt 0,18 Gew.-%, der Wassergehalt 900 ppm.

Patentansprüche:

1. Tetrabutylammoniumphenolat und Phenol im Gewichtsverhältnis 40:60 bis 70:30 enthaltende Formulierungen mit einem Erstarrungspunkt $<25^{\circ}\text{C}$.
5
2. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem phenolische Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid und Natriumphenolat vereinigt werden, aus der Mischung überschüssiges Phenol abdestilliert und anschließend Natriumbromid abfiltriert wird.
10
3. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem eine phenolische Lösung von Tetrabutylammoniumbromid und eine wäßrige Lösung von Natriumphenolat vereinigt werden, aus der Mischung Wasser und überschüssiges Phenol abdestilliert werden und anschließend Natriumbromid
15 abfiltriert wird.
4. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem phenolische Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid und Natriumphenolat-Trihydrat vereinigt werden, aus der Mischung Wasser und überschüssiges
20 Phenol abdestilliert und anschließend Natriumbromid abfiltriert wird.
5. Verwendung von Formulierungen gemäß Anspruch 1 als Katalysatorbestandteil.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT 99/09689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C39/235 C07C37/64 B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 362 854 A (JAMES RIVER GRAPHICS INC) 11 April 1990 (1990-04-11) cited in the application	
A	MAGONSKI J ET AL: "DISSOCIATION CONSTANTS OF SUBSTITUTED PHENOLS AND HOMOCONJUGATION CONSTANTS OF THE CORRESPONDING PHENOL-PHENOLATE SYSTEMS IN ACETONITRILE" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, GB, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, vol. 89, no. 1, 1993, pages 119-122, XP000867637 ISSN: 0956-5000 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2000

Date of mailing of the international search report

12/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent Application No

PCT/EP 99/09689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0362854 A	11-04-1990	US 4939112 A	03-07-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 99/09689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C39/235 C07C37/64 801J31/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 362 854 A (JAMES RIVER GRAPHICS INC) 11. April 1990 (1990-04-11) in der Anmeldung erwähnt	
A	MAGONSKI J ET AL: "DISSOCIATION CONSTANTS OF SUBSTITUTED PHENOLS AND HOMOCONJUGATION CONSTANTS OF THE CORRESPONDING PHENOL-PHENOLATE SYSTEMS IN ACETONITRILE" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, GB, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, Bd. 89, Nr. 1, 1993, Seiten 119-122, XP000867637 ISSN: 0956-5000 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Stehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. April 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ma les Aktenzeichen

PCT/EP 99/09689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0362854 A	11-04-1990	US 4939112 A	03-07-1990

Flüssige Formulierung von Tetrabutylammoniumphenolat

Die vorliegende Erfindung betrifft eine bei Raumtemperatur flüssige Formulierung von Tetrabutylammoniumphenolat und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Tetraalkylammoniumphenolate sind bereits verschiedentlich bekannt geworden. So offenbaren J. Am. Chem. Soc. 103 (1983) 475 und Inorg. Chem. 24 (1985) 3465 die Herstellung von Tetraethylammoniumphenolat, aus DE-OS 22 03 448 ist die Darstellung von Tetrabutylammoniumphenolat bekannt, EP-A 244 799 lehrt die Herstellung eines Tetraalkylammoniumphenolate enthaltenden Elektrolyten.

Auch verschiedene Phenoladdukte von Tetraalkylammoniumphenolaten sind bereits bekannt geworden. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 119 offenbart die Herstellung von (Mono-)Phenoladdukten verschiedener Tetraalkylammoniumphenolate und aus EP-A 362 854 geht die Herstellung des Di(p-tert.-butylphenol)-Addukts von Tetrabutylammonium(p-tert.-butylphenolat) hervor.

Bei all diesen Verbindungen handelt es sich um bei Raumtemperatur feste Substanzen. Für eine großtechnische Anwendung ist es jedoch wünschenswert, eine bei Raumtemperatur flüssige Formulierung zur Verfügung zu haben, da dies die Dosierung stark vereinfacht.

Gegenstand der Erfindung sind Tetrabutylammoniumphenolat (TBAP) und Phenol im Gewichtsverhältnis 40:60 bis 70:30, bevorzugt 50:50 bis 60:40 enthaltende Formulierungen mit einem Erstarrungspunkt $<25^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $<20^{\circ}\text{C}$.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen. Die erfindungsgemäßen Formulierungen können hergestellt werden, indem man zunächst Natriumphenolat und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) separat bei Temperaturen $>40^{\circ}\text{C}$ in Phenol löst. Beim Zusammengeben der

beiden Phasen fällt sofort Natriumbromid als feiner Niederschlag aus. Man destilliert unter vermindertem Druck überschüssiges Phenol ab, bis das gewünschte Mischungsverhältnis von TBAP und Phenol erreicht ist.

5 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird aus der trüben Flüssigkeit Natriumbromid abgetrennt. Dies kann durch die üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden geschehen, z.B. durch Filtrieren, Sedimentieren oder Zentrifugieren. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung des Niederschlags durch Filtration. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Filtration über eine Drucknutsche mit einer Filter-
10 matte für feindisperse Materialien durchgeführt (Tiefenfiltration). Dabei ist der Natriumgehalt der filtrierten Lösung umso geringer, je feiner das verwendete Filter ist. Werden Filtermatten mit Rückhalteraten $<40\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, lassen sich Formulierungen erhalten, die weniger als 1000 ppm Natriumionen enthalten.

15 Da Natriumphenolat in Phenol eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit aufweist, muß zunächst ein großer Überschuß an Phenol eingesetzt werden, das später wieder entfernt werden muß. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher Natriumphenolat in wenig Wasser gelöst und zu einer phenolischen Lösung von Tetrabutylammoniumbromid gegeben. Das Wasser wird anschließend als
20 Azeotrop mit Phenol destillativ entfernt. Bei dieser Variante ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen nur etwa ein Zehntel der Menge Phenol erforderlich, die für die Herstellung über phenolische Natriumphenolatlösungen benötigt wird. Die Natriumgehalte der erhaltenen Lösungen liegen zudem deutlich niedriger, bei Werten $<500\text{ ppm}$.

25 Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden bevorzugt als Bestandteil von Katalysatorsystemen eingesetzt, beispielsweise für die Produktion von Phenolharzen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen als Katalysatorbestandteil.

Beispiele

Es wurden Salze mit einem Wassergehalt <500ppm eingesetzt. Die Bestimmung des Wassergehalts der Produkte erfolgte mit Karl-Fischer-Titration, der Bromidgehalt wurde argentometrisch bestimmt, der Natriumgehalt durch ICP.

Beispiel 1

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Vigreuxkolonne und Destillationsbrücke, Magnetrührfisch und Glasstopfen versetzte man 36,8 g (0,39 mol) geschmolzenes Phenol mit 36,8 g (0,11 mol) TBAB und ließ auf Raumtemperatur abkühlen (Lösung A). In einem 250 ml Becherglas löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat Trihydrat in 30 ml Wasser (Lösung B).

Anschließend tropfte man unter schnellem Rühren bei 60°C Lösung A zu B innerhalb von 15 min. zu. Zum Schluß versetzte man mit 43 g geschmolzenen Phenol. Von diesem Gemisch wurden im Vakuum ca. 64 g abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit mit einem feinen beigefarbenen Bodensatz, der über eine Drucknutsche, ausgelegt mit einer Filtermatte mit einer Rückhalterate von 15-35 µm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) abfiltriert wurde.

Der Natrium-Gehalt betrug 250 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%.

Beispiel 2

Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurde zur Filtration eine Filtermatte mit einer Rückhalterate von 25-70 μm (T5500, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) eingesetzt.

Der Natrium-Gehalt betrug 1600 ppm, der Bromidgehalt 0,38 Gew.-%.

Beispiel 3

In einem 1 l Dreihalskolben löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat-Trihydrat in 600 g (6,4 mol) Phenol (Lösung A). In einem 100 ml Becherglas löste man in der Wärme 36,75 g (0,11 mol) TBAB in 36,75 g (0,39 mol) Phenol und ließ anschließend auf Raumtemperatur abkühlen (= Lösung B).

Man gab Lösung B zu Lösung A und destillierte bei ca. 60°C Innentemperatur im Vakuum überschüssiges Phenol ab, bis ein molares Verhältnis TBAP : PhOH von etwa 1 : 8 erreicht war. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumbromid über eine Drucknutsche mit einer Filtermatte mit einer Rückhalterate von 15-35 μm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) ab.

Der Natrium-Gehalt betrug 700 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%.

Beispiel 4

In einem 1 l Dreihalskolben löste man 19,4 g (0,11 mol) Natriumphenolat Trihydrat in 30 ml Wasser (Lösung A). In einem 100 ml Becherglas löste man in der Wärme 36,75 g (0,11 mol) TBAB in 36,75 g (0,39 mol) Phenol und ließ anschließend auf Raumtemperatur abkühlen (= Lösung B).

Man gab Lösung B zu Lösung A und destillierte bei ca. 60°C Innentemperatur im Vakuum Wasser und überschüssiges Phenol ab, bis ein Gewichtsverhältnis von TBAP zu Phenol von etwa 1 : 1 erreicht war. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumbromid über eine Drucknutsche mit einer Filtermatte mit einer Rückhalterate von 15-35 µm (T2100, Seitz Filterwerke GmbH, D-55543 Bad Kreuznach) ab.

Der Natrium-Gehalt betrug 250 ppm, der Bromidgehalt 0,21 Gew.-%, der Wassergehalt 800 ppm.

10 Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, jedoch wurde die Reaktionsmischung vor der Filtration noch für 16 Stunden bei 60°C gerührt.

15 Der Natrium-Gehalt des Filtrats betrug 180 ppm, der Bromidgehalt 0,18 Gew.-%, der Wassergehalt 900 ppm.

Patentansprüche:

1. Tetrabutylammoniumphenolat und Phenol im Gewichtsverhältnis 40:60 bis 70:30 enthaltende Formulierungen mit einem Erstarrungspunkt $<25^{\circ}\text{C}$.
5
2. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem phenolische Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid und Natriumphenolat vereinigt werden, aus der Mischung überschüssiges Phenol abdestilliert und anschließend Natriumbromid abfiltriert wird.
10
3. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem eine phenolische Lösung von Tetrabutylammoniumbromid und eine wäßrige Lösung von Natriumphenolat vereinigt werden, aus der Mischung Wasser und überschüssiges Phenol abdestilliert werden und anschließend Natriumbromid abfiltriert wird.
15
4. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei dem phenolische Lösungen von Tetrabutylammoniumbromid und Natriumphenolat-Trihydrat vereinigt werden, aus der Mischung Wasser und überschüssiges Phenol abdestilliert und anschließend Natriumbromid abfiltriert wird.
20
5. Verwendung von Formulierungen gemäß Anspruch 1 als Katalysatorbestandteil.